

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭 63 - 60021

⑬ Int. Cl. 4 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 昭和63年(1988)11月22日
 C 07 C 125/077 6785-4H
 C 07 D 251/34 A-7624-4C
 C 09 K 3/00 R-6683-4H
 3/18 1 0 3 6958-4H
 // C 09 J 7/02 J K R 6770-4J
 発明の数 3 (全 9 頁)

⑮ 発明の名称 含フッ素ウレタン化合物及びその用途

⑯ 特 願 昭57-142822

⑰ 公 開 昭59-31751

⑱ 出 願 昭57(1982)8月17日

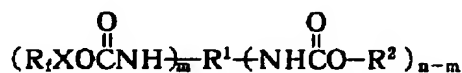
⑲ 昭59(1984)2月20日

⑳ 発 明 者 副 井 種 臣 大阪府豊中市新千里東町2-5 A 3-401号
 ㉑ 発 明 者 新 庄 正 義 大阪府摂津市北別府町3-25
 ㉒ 発 明 者 青 山 博 一 大阪府大阪市旭区大宮3丁目15-15
 ㉓ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービ
 ル
 ㉔ 代 理 人 弁理士 三 枝 英 二 外 2 名
 審 査 官 田 中 靖 紘

1

㉕ 特許請求の範囲

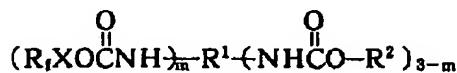
1 一般式



(式中、 R_1 は炭素数4~20個のパーフルオロアルキル基； X は $-CH_2CH(A)-$ 又は $-C_kH_{2k}-$ ； A はメチル基又はエチル基； k は1~4の整数； R^1 は1分子中に n 個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物からイソシアネート基を除いた n 個の残基； R^2 は炭素数1~5のアルキル基； n は3~10の整数； m は $n \geq m \geq 1$ を満足する整数を示す)

で表わされる含フッ素ウレタン化合物。

2 一般式



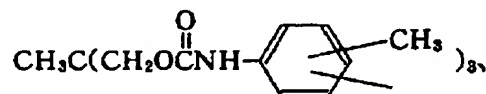
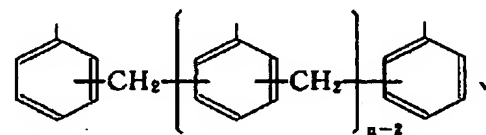
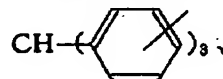
(式中、 R_1 、 X 、 R^1 及び R^2 は特許請求の範囲第1項に同じであり、 m は0又は1~3の整数を示す)

で表わされる特許請求の範囲第1項記載の含フッ素ウレタン化合物。

3 R^1 が下記に示す基である特許請求の範囲第

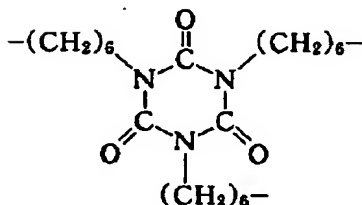
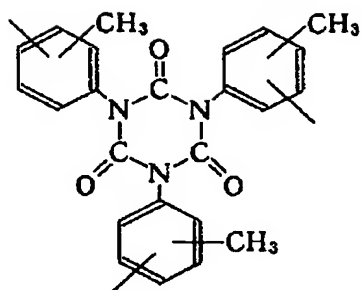
2

1項記載の含フッ素ウレタン化合物：

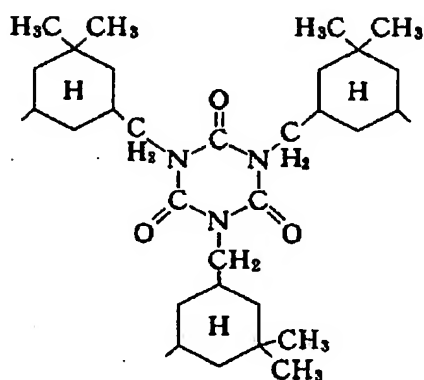


15

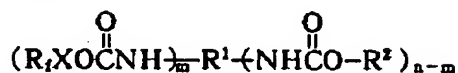




又は



4 一般式

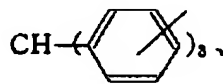


(式中、 R_1 は炭素数 4~20 個のパーフルオロアルキル基； X は $-\text{CH}_2\text{CH}(A)-$ 又は $-\text{C}_k\text{H}_{2k}-$ 35
 一； A はメチル基又はエチル基； k は 1~4 の整数； R^1 は一分子中に n 個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物からイソシアネート基を除いた n 価の残基； R^2 は炭素数 1~5 のアルキル基； n は 3~10 の整数； m は $n \geq m \geq$ 40
 1 を満足する整数を示す)

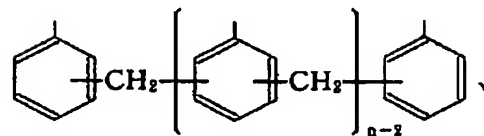
で表わされる含フッ素ウレタン化合物を有効成分として含有する撥水撥油剤。

5 含フッ素ウレタン化合物中の R^1 が下記に

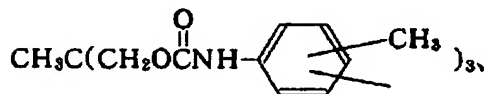
示す基である特許請求の範囲第 4 項記載の撥水撥油剤：



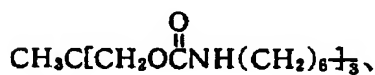
5



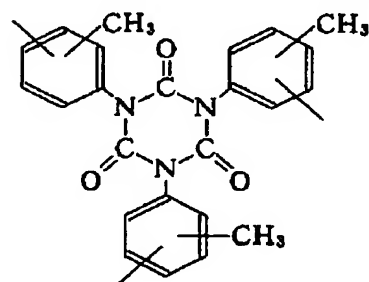
10



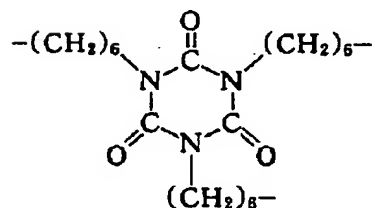
15



20

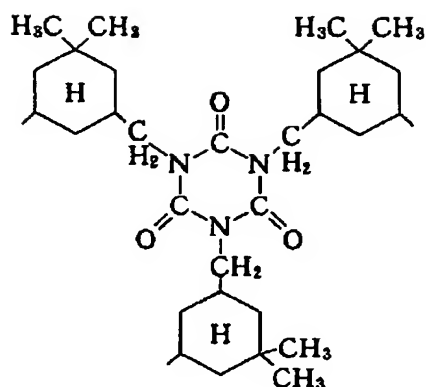


25

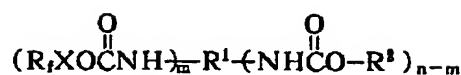


30

又は



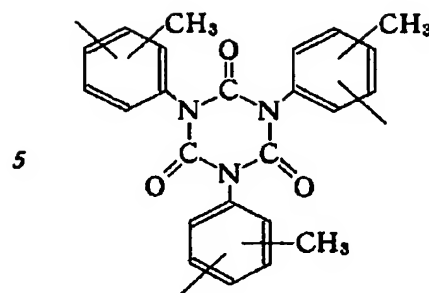
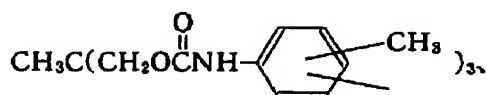
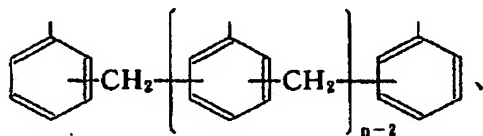
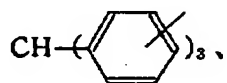
6 一般式



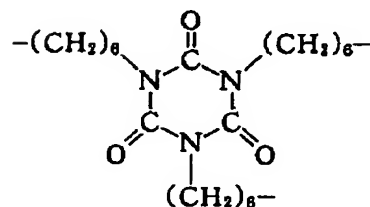
(式中、 R_1 は炭素数4~20個のパーフルオロアルキル基； X は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{A})-$ 又は $-\text{C}_k\text{H}_{2k}-$ ； A はメチル基又はエチル基； k は1~4の整数； R^1 は一分子中に n 個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物からイソシアネート基を除いた n 個の残基； R^2 は炭素数1~5のアルキル基； n は3~10の整数； m は $n \geq m \geq 1$ を満足する整数を示す)

で表わされる含フッ素ウレタン化合物を有効成分とする非粘着剤。

7 含フッ素ウレタン化合物中の R^1 が下記に示す基である特許請求の範囲第6項記載の非粘着剤：

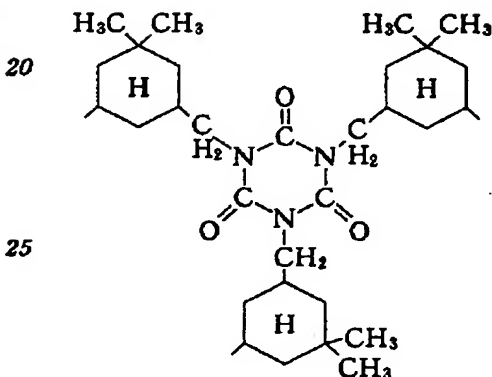


10



15

又は



30 発明の詳細な説明

本発明は新規な含フッ素ウレタン化合物、特にパーフルオロアルキル基を側鎖として含有する含フッ素ウレタン化合物、該化合物を有効成分とする撥水撥油剤及び該化合物を有効成分とする非粘着剤に関する。

35 発明の詳細な説明

一般にパーフルオロアルキル基を含有するウレタン化合物は、耐摩擦性を有する撥水撥油剤として知られ、カーペット用の撥水撥油剤として実用化されている（米国特許第3896035号、米国特許第3897227号及び特開昭54-7400号参照）。しかしながら、従来の含フッ素ウレタン化合物は、布表面を処理した場合の撥水性が不十分で、撥水撥油剤として用いるには不満足なものであった。

本発明者は、この種の含フッ素ウレタン化合物

で、従来のものに比べより優れた撥水撥油剤を有する化合物を開発し、本発明を完成したものである。

本発明の含フッ素ウレタン化合物は、一般式



(式中、 R_1 は炭素数 4～20個のパーフルオロアルキル基； X は $-\text{CH}_2\text{CH}(A)-$ 又は $-\text{C}_k\text{H}_{2k}-$ ； A はメチル基又はエチル基； k は 1～4 の整数； R^1 は一分子中に n 個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物からイソシアネート基を除いた n 個の残基； R^2 は炭素数 1～5 のアルキル基； n は 3～10 の整数； m は $n \geq m \geq 1$ を満足する整数を示す) で表わされ、良好な撥水撥油性を示し、種々の固体物質表面への被膜形成材料として有用な物質である。また本発明の化合物は、成型加工の際の離型剤等の非粘着剤としても有用である。

* 本発明の化合物は、いずれも文献未載の新規化合物であり、たとえば下記の方法により容易に合成できる。

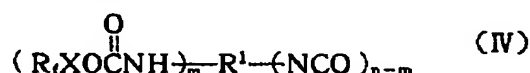
即ち、本発明の化合物は一般式



で表わされるポリイソシアネート化合物 1 モルと一般式



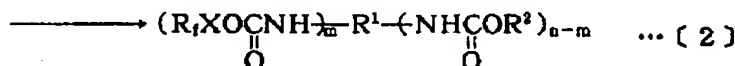
で表わされる含フッ素アルコール m モルを反応させて、一般式



で表わされる化合物を製造し (下記反応式〔1〕) 次にこの化合物 (IV) 1 モルと一般式

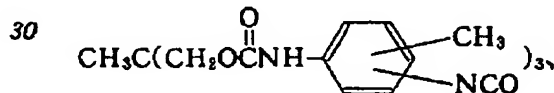
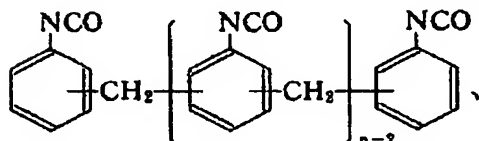
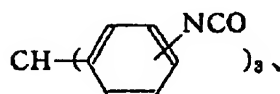


で表わされる低級アルコールを $(n-m)$ モル反応させることにより一般式 (I) で表わされる本発明の化合物が製造される (下記反応式〔2〕)。

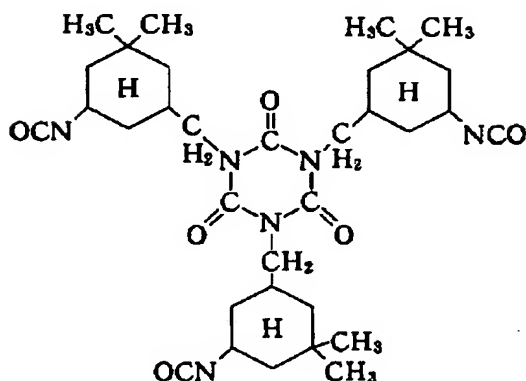
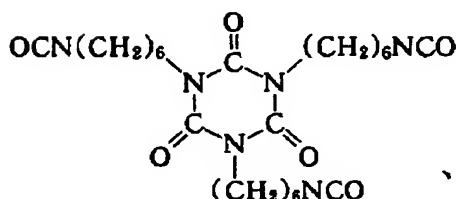
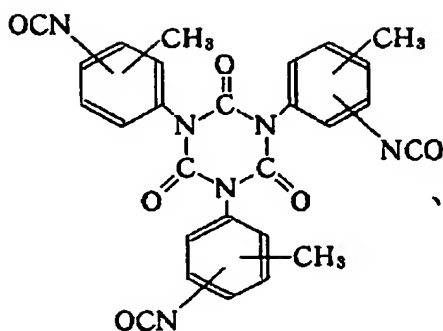


(上式中、 R_1 、 X 、 R^1 、 R^2 、 m 及び n は前記に同じ)。

反応式〔1〕に於て使用される一般式 (II) のポリイソシアネート化合物としては公知のものを広く使用することができ、例えば

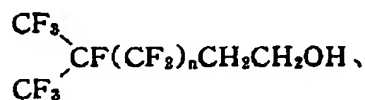


40



等を挙げることができ、一般式 (II) の R^1 は上記化合物のイソシアネート基を除いた残基を示し、 n 価の有機基である。

また一般式 (III) の含フッ素アルコールとしては、公知のものを広く使用でき、例えば CF_3 、 $(CF_2)_n$ 、 $SO_2N - (C_2H_5)$ 、 CH_2CH_2OH 、 CF_3 、 $(CF_2)_n$ 、 CH_2CH_2OH 、



等を挙げることができ、ここで n は 3~10 の整数を示す。パーフル

オロアルキル基の炭素数は 4~20 個であり、好ましくは 5~16 個である。

また、一般式 (V) の低級アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の低級アルコールを挙げることができる。

前記反応式 (1) のポリイソシアネート化合物 (IV) と含フッ素アルコール (III) との反応は、触媒の存在下又は不存在下、通常イソシアネート基に不活性な有機溶媒中で行なわれる。該有機溶媒としては例えば 1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、トリクロロメタン、トリクロロトリフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等が挙げられる。また本反応において使用することのできる触媒としては、一般のウレタン又はポリウレタンの合成反応 (イソシアネート基と水酸基との反応) に使用される触媒を広く使用でき、例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、オクタン酸第 1 錫等を挙げることができる。触媒の使用量としては、通常 (II) に対して 0.5~5 モル% 程度である。(II) と (III) の使用割合としては、特に限定されないが、通常 (II) に対して (III) を 0.5~5.0 モル程度、1.0~3.0 モル使用する。反応温度は室温~100℃ 好ましくは 40~100℃ である。反応時間は通常 1~3 時間程度である。尚、本反応は、好ましくない副反応を抑制するために、無水の条件で実施することが望ましい。

前記反応式 (2) の化合物 (IV) と低級アルコール (V) との反応は、前記反応式 (1) の反応終了後生成した化合物 (IV) を単離することなく、引き続き同様の条件下で行なうことが望ましい。通常、前記反応式 (1) の反応終了後所定量の (V) を添加することにより行なわれる。この場合に、化合物 (IV) を単離して、その後 (V) と反応させることもできる。添加される (V) の使用量は、通常化合物 (IV) 1 モルに対して 0.5~5.0 モル程度、好ましくは 1.0~3.0 モルである。

反応時間は通常2～5時間程度である。

本発明の化合物は、有機溶剤溶液或いは水性乳濁液の形で各種の用途に利用できるが、パーフルオロアルキル基を有するため、その低い表面エネルギーを利用して特に撥水撥油剤及び非粘着剤として有用である。

撥水撥油剤とは対象とする固体物品表面の臨界表面張力を低下させて水性及び油性の物質を撥く性質を付与するもので、水性物質には水やアルコールの如き水溶性物質の水溶液、油性物質としては灯油、重油、ガソリン、流動パラフィン、ピッチ、アスファルト、綿実油、菜種油、鯨油等の動植物油脂類が包含される。

非粘着剤とは対象物品表面の臨界表面張力を低下させて、粘着性物質の対象物品に対する粘着を防止するもので、いわゆる離型剤、背面処理剤、離型紙用加工剤、アンチプロツキング剤等を包含する。離型剤はゴム、合成樹脂等の成型工程において金型、木型などのモールド噴霧、塗布などの方法で処理しておき、型離れを良くさせるものであるが、一般に内部離型と言われる樹脂類に離型剤を混合しておいて型離れを良くさせるものも含まれる。離型紙用加工剤及び背面処理剤には、セロファンテープ、粘着テープ等の背面に塗工して、永久的な接着を防止し、巻き戻しを容易にさせるものや、ラベル、ワッペン等の離型紙の製造、フィルム、合板成型工程に使用される離型紙の製造に用いられるもの等を包含する。また、アンチプロツキング剤とは、シート、フィルム等を長時間密着保持させた場合のプロツキング防止のための処理剤として使用されるものである。

本発明の化合物を撥水撥油剤又は非粘着剤として実用に供するためには、本発明の化合物をアセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、メチルクロロホルム、トリクロロエチレン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン等の有機溶剤の1種又は2種以上の混合物中に溶解させるか、溶媒中で反応し生成した本発明の化合物を前記の様な溶剤で、必要に応じて希釈することにより調製する。この様な溶剤溶液にジクロロジフルオロメタン、モノクロロトリフルオロメタン、ジメチルエーテル等の噴射剤を添加して適当な容器に充填すればエアゾール型のものも調製可能である。ま

た、本発明の化合物を各種の添加剤と共に適当な界面活性剤を用いて水性媒体中に乳化分散させることにより水性乳濁液としても調製されうる。乳化分散に用いられる界面活性剤としては陰イオン型、非イオン型、陽イオン型のいずれも採用可能で、特に限定されることはない。

本発明の化合物を有効成分とする撥水撥油剤で処理可能な物品としては、特に限定なく、種々の例を挙げることができる。例えば繊維織物、紙等に特に有用である他、木、皮革、毛皮、フェルト、石棉、レンガ等の多孔性物品や、金属、タイル、プラスチック、各種塗装面等の様に平滑性表面を有する物品が挙げられる。繊維織物としては、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアセタール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンの如き種々の合成繊維、レーヨン、アセテートの如き半合成繊維、ガラス繊維、アスベスト繊維の如き無機繊維、あるいはこれらの混合繊維の織物が挙げられる。

本発明の化合物を有効成分とする非粘着剤で処理可能な物品としては特に限定はなく、前記の撥水撥油剤で処理可能な物品の殆んどに適用できる。本発明の非粘着剤の対象となる物質としては、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、天然ゴム、クロロブレンゴム、フッ素ゴム等の合成又は天然樹脂、合成又は天然ゴム等が挙げられる。非粘着剤の工業的適用例としては、いわゆる離型剤としてプラスチックやゴムの成型工業に用いられる金型、木型、プラスチック型、紙型等に適用できる他、紙、セロファン、布、プラスチックフィルム、金属箔などの粘着テープの背面処理や予め粘着剤を塗布したラベル、シール、ワッペン類の離型紙の製造などに適用され得る。

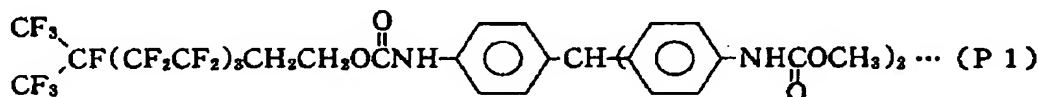
撥水撥油剤中の本発明化合物の濃度については、特に限定はないが、通常は0.01～30重量%程度、特に好ましくは0.1～2.0重量%程度が採用される。余りに低濃度の溶液では撥水撥油性の付与が不充分であり、又余りに高濃度では経済的に不利である。

非粘着剤中の本発明化合物の濃度は離型剤として用いる場合1回の離型だけを目的とするときは0.01重量%以下で充分であるが、一度の離型剤塗

付で特に寿命を長時間要求する場合には0.05~30重量%、好ましくは0.1~10重量%が適当である。背面処理剤やアンチブロッキング剤として用いる場合もこれとほぼ同等量で使用する事ができる。内部離型剤として使用する場合には、本発明の化合物を対照樹脂に対して0.05~10重量%、特に0.1~3重量%程度添加して用いるのが適当である。

本発明の化合物を有効成分とする撥水撥油剤及び非粘着剤の適用方法は、被処理物の種類や使用目的、撥水撥油剤及び非粘着剤の調製形態等に応じて、もつとも適切なものを選択すれば良い。水性乳濁液や溶剤溶液型の場合、噴霧、浸漬、塗布等の既知の方法で被処理物の表面に付着させ乾燥させれば良く、必要ならばキュアリングを行なっても良い。また、エアゾール型の場合は、被処理物に噴射吹き付けて乾燥させるだけでも良い。

次に本発明を実施例により更に具体的に説明する。尚、実施例中、「部」及び「%」は特に断わらない限り、「重量部」及び「重量%」を示す。また、撥水撥油性は次の尺度で示される。即ち、撥水性はJISL-1005のスプレー法による撥水性をもつて表わし、撥油性はAATCC118-1972の*



の選択率は95%であつた。

赤外線吸収スペクトル：

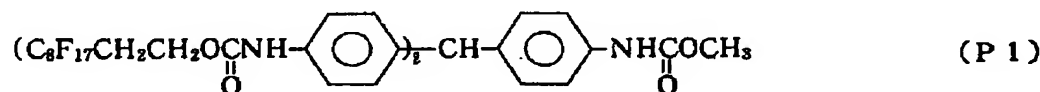
3330、3050、1708~1720、1600、1535、1150 ~1300 cm^{-1}

元素分析：

計算値：C44.4% N4.44% F38.2%

実測値：C45.0% N4.62% F37.5%

原料であるp, p', p"-トリフェニルメタント*35



13.0gを得た。

赤外線吸収スペクトル：

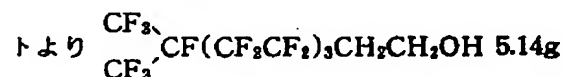
3330、3050、1708~1730、1600、1535、1150 ~1300 cm^{-1}

元素分析

*方法によつて測定した。

実施例 1

等圧管付き滴下ロート、温度計、窒素吹き込み管及び真空攪拌装置を備えた200cc四ツ口フラスコをシリコンオイルバス上にセットする。p, p', p"-トリフェニルメタントリイソシアネート (C-1) 3.67g(0.01モル)、ジメトキシエタン 50gをフラスコ内に導入し、窒素吹き込み管より窒素を吹き込みつつ攪拌を開始する。15分後、窒素吹き込みを止め吹込管を冷却管に付けかえた後、液温を70℃に保持する。乾燥窒素雰囲気下、滴下ロートより



(0.01モル)を30分間で滴下する。滴下終了後、30分間攪拌して液温を40℃まで下げた後、メタノール0.64g(0.02モル)を加えさらに1時間攪拌を続ける。反応液をとりエバポレーターを用いて溶媒のジメトキシエタンを留去して真空乾燥すると、融点110℃の白色固体が9.3g得られた。ガスクロマトグラフィー及び赤外線吸収スペクトル、元素分析による分析の結果、目的物

*リイソシアネート基準の収率は94%であつた。

実施例 2

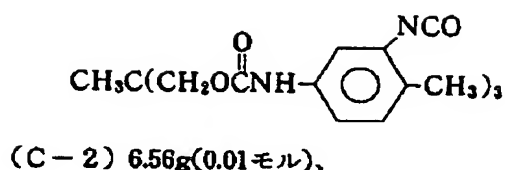
p, p', p"-トリフェニルメタントリイソシアネート (C-1) 3.67g(0.01モル)、 $\text{C}_6\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 9.28g(0.02モル)及びメタノール0.32g(0.01モル)を用いて実施例1と同様の方法で、白色固体で融点121℃の目的物

40 計算値：C38.9% N3.2% F48.7%

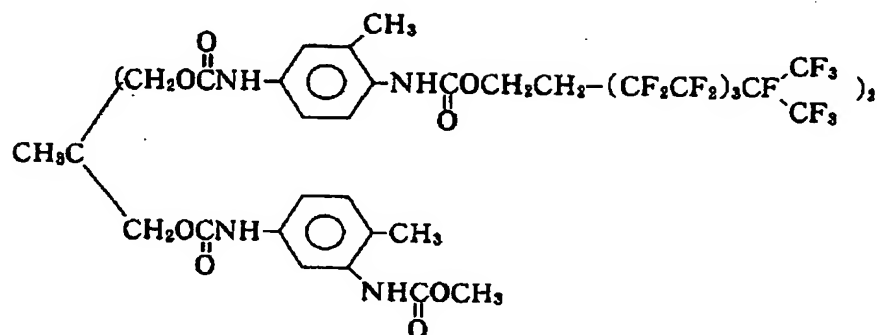
実測値：C39.5% N3.5% F47.5%

目的物(P2)の選択率は93%、原料であるp, p', p"-トリフェニルメタントリイソシアネート基準の収率は93%であつた。

実施例 3



* $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 10.28g(0.02モル) 及びメタノール0.32g(0.01モル) を用いて実施例 1 と同様の方法で白色固体、融点112℃の目的物



16.6gを得た。

赤外線吸収スペクトル:

3330、2980、1725、1600、1540、1150~1300 cm^{-1}

元素分析

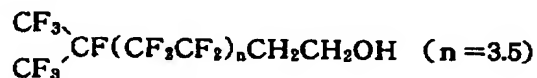
計算値: C38.5% N4.9% F42.1%

実測値: C39.2% N5.1% F41.5%

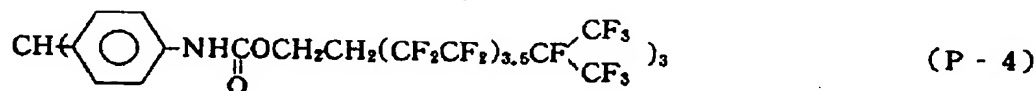
目的物 (P4) の選択率は97%、原料イソシアネート基準の収率は93%であった。

*実施例 4

20 p, p', p''-トリフェニルメタントリイソシアネート (C-1) 3.07g(0.01モル) 及び



25 16.9g(0.03モル) を用いて実施例 1 と同様の方法で白色固体、融点101℃の目的物

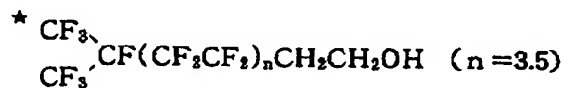


を19.9g得た。

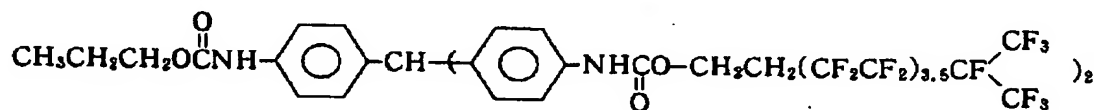
目的物 (P4) の選択率は99%、原料イソシアネート基準の収率は97%であった。

実施例 5

p, p', p''-トリフェニルメタントリイソシアネート (C-1) 3.67g(0.01モル)、



35 11.3g(0.2モル) 及び $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 0.6g(0.01モル) を用いて実施例 1 と同様の方法で白色固体、融点75~78℃の目的物



... (P - 5)

15.4gを得た。目的物 (P-5) の選択率は95%、原料イソシアネート基準の収率は93%であった。

実施例 6

実施例 1 で合成した化合物 (P1) をトリクロ

ロトリフルオロエタンとアセトン 1/1 容量比の混合溶剤に 1 重量%溶解した溶液をつくり、この溶液に綿/ポリエステル (35/65) 混紡の織物を浸漬し、マングルで液の付着率 100%に絞り、100℃で 3 分間乾燥させる。この処理織物について撥水性及び撥油性を測定したところ撥水性 100 点、撥油性 6 点であつた。

実施例 7

実施例 2 及び 3 でそれぞれ合成した化合物 (P2) 及び (P3) について実施例 6 と同様に綿/ポリエステル (35/65) 混紡織物について撥水性及び撥油性を測定した結果を第 1 表に示す。

第 1 表

化合物	撥水性	撥油性
P2	100	7
P3	100	7

実施例 8

実施例 4 で合成した化合物 (P4) をトリクロロトリフルオロエタンとアセトン 1/1 容量比の混合溶剤に 0.8 重量%溶解した溶液 350 部及びジクロロジフルオロメタン 100 部をエアゾール缶に充填し化合物 (P1) のエアゾールを作製する。このエアゾールを、暖房カーベットの素材として用いられているポリエステル起毛布上に、全体が軽く湿潤する程度に噴霧する。この布を室温で 30 分乾燥した後、イソプロピルアルコール/水の 30/70 vol 比混合物の液滴を表面に置いたところ、3

分以上保持した。尚、撥油性は 7 点であつた。

実施例 9

実施例 4 で合成した化合物 (P4) 1 部をトリクロロトリフルオロエタン 99 部に溶解する。この溶液を直径 40mm、厚さ 2mm の凹部を有する円板成型用鋼金型にハケ塗りして風乾する。比較として市販の離型剤 α (シリコン系) 及び β (油脂ワックス系) を各々 1% 濃度にトルエンを用いて希釈し、同様にハケ塗りする。硬化型エポキシ樹脂としてエピコート #828 (シエル化学㈱製) 100 部及びトリエチレンテトラミン 10 部を良く混合して前記の各金型に注入し、中央部に硬化後の成型品を取り出し易くするためのピンを立てる。常温で 2 時間放置した後、100℃で 1 時間加熱して硬化させた後、ピンを引張つて成型物 (円板) を金型から取り出し、そのときの手感で離型性能を下記規準により判定する。

離型性能判定基準

- 5……殆んど力を加えなくても成型物が型から取れる。
- 4……軽い力を加えれば取れる。
- 3……少し力を加えれば取れる。
- 2……力を加えても取れにくい。
- 1……成型物が金型に接着してしまった力を加えても全く取れない。

この結果化合物 (P4) の離型性能は 5 であるに対し α および β の離型性能は、いずれも 2 であつた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.